

На правах рукописи



ЮМИНОВА АЛЕКСАНДРА АЛЕКСАНДРОВНА

**РАССЛАИВАЮЩИЕСЯ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ АНТИПИРИНА
ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МАКРО- И МИКРОКОЛИЧЕСТВ
ИОНОВ МЕТАЛЛОВ**

02.00.02 – Аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Пермь – 2016

Работа выполнена на кафедре аналитической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Пермский государственный национальный исследовательский университет».

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор,
член-корр. РАЕ, заведующий кафедрой
аналитической химии ФГБОУ ВО ПГНИУ
Дегтев Михаил Иванович

Официальные оппоненты: **Гусев Вадим Юрьевич,**
доктор химических наук, ФГБУН Институт
технической химии УрО РАН, старший
научный сотрудник лаборатории
органических комплексобразующих
реагентов;

Суханов Павел Тихонович,
доктор химических наук, профессор
кафедры физической и аналитической
химии ФГБОУ ВО «Воронежский
государственный университет инженерных
технологий»

Ведущая организация: ФГАОУ ВО «Уральский федеральный
университет имени первого Президента
России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург

Защита состоится «13» октября 2016 года в 10 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Д 212.081.30 при Казанском (Приволжском) федеральном университете по адресу: ул. Кремлевская, 18, Химический институт им. А.М. Бутлерова КФУ, Бутлеровская аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Казанского (Приволжского) федерального университета, им. Н.И. Лобачевского <http://www.kpfu.ru>.

Автореферат разослан «__» июля 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.081.30,
кандидат химических наук

Якимова Людмила Сергеевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Распространенный метод экстракции «вода – органический растворитель» используется не только для концентрирования микропримесей веществ, но и для разделения близких по химическим свойствам элементов, и, самое главное, для получения высокочистых веществ. Простота, невысокая энергоемкость, делает ее не просто привлекательной, но и в финансовом отношении малозатратным направлением в различных областях промышленности и науки. Вместе с этим применение токсичных, летучих и пожароопасных органических растворителей, нередко оказывающих необратимое влияние на здоровье человека, позволяет считать этот метод далеко небесспорным.

Поэтому разработка новых схем и принципов извлечения макро- и микроколичеств веществ без применения органических растворителей является необходимой и актуальной научной задачей. В настоящей работе исследована простая и доступная система на основе антипирина, сульфосалициловой кислоты и воды, которая устраняет многие недостатки, указанные выше.

Во-первых, она безопасна по сравнению с обычными экстракционными системами, вследствие отсутствия легколетучих растворителей. Во-вторых, позволяет проводить групповое выделение макро- и микроколичеств элементов в небольшую по объему (~2 мл) водно-органическую фазу, не используя при этом дорогостоящее оборудование. В-третьих, полученная фаза смешивается в любых отношениях с новой порцией воды, что упрощает и расширяет применение инструментальных методов анализа различных объектов. В-четвертых, в указанной фазе легко растворяются многие фотометрические реагенты (8-оксихинолин, ПАН, ПАР, трифенилметановые красители и др.), что позволяет расширить ряд экстракционных систем без применения токсичных и вредных для окружающей среды растворителей.

Для того, чтобы указанная система вошла в практику заводских лабораторий, научно-исследовательских учреждений, требуется разработать полноценное теоретическое обоснование, установить химизм процессов, происходящих в таких экстракционных системах, определить составы извлекаемых комплексов, установить соответствующие корреляции между условиями проведения экстракции и ее результатом, дать сравнительную оценку экстракционной способности с другими или близкими по типу экстракционными системами.

Постановка задачи и цели исследования. Цель работы состояла в изучении процесса экстракции трехзарядных ионов железа, индия, галлия, таллия и скандия в водных расслаивающихся системах, содержащих антипирин, сульфосалициловую кислоту, неорганический высаливатель;

установлении общих закономерностей расслаивания систем без органического растворителя и реакций экстракции в зависимости от ионного радиуса металла, его поляризующей способности, влиянии на этот процесс природы высаливателя, воды, неорганических кислот и щелочи.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

а) нахождение оптимальных условий расслаивания в водных растворах, содержащих АП и высаливатель; АП, ССК, высаливатель и без него;

б) выявление роли высаливателя и воды в процессе фазообразования;

в) установление состава органической фазы (ОФ), полученной при расслаивании водных растворов АП, ССК в присутствии и без высаливателя;

г) исследование экстракции макро- и микроколичеств железа(III), индия(III), галлия(III), таллия(III) и скандия(III) в ОФ системы АП – ССК – H_2O ;

д) установление состава и механизма извлечения комплексов, расчет их количественных характеристик и выявление соответствующих закономерностей;

е) определение экстракционной емкости расслаивающихся водных систем АП – Na_2SO_4 и АП – ССК в присутствии высаливателя;

ж) схемы выделения макроколичеств скандия(III) для их последующего комплексонометрического определения; применить разработанный способ отделения скандия от иттрия к анализу реального образца. Способ группового выделения малых количеств нескольких элементов для их спектрального определения с применением ИСП и расслаивающихся систем: АП – ССК – H_2O – Na_2SO_4 , АП – Na_2SO_4 – H_2O .

Научная новизна темы. Установлено и обосновано впервые расслаивание гомогенной системы АП – Na_2SO_4 – H_2O , показано влияние ССК на расслаивание, роль воды и высаливателя в процессе фазообразования; определены составы органических фаз при расслаивании водных систем АП – ССК, АП – Na_2SO_4 ; исследовано распределение ионов железа(III), индия, галлия, таллия(III) и скандия в двух расслаивающихся системах антипирина. Установлены закономерности между условиями проведения экстракции и степенью извлечения элементов, состав и механизм распределения комплексов, определена экстракционная емкость расслаивающихся систем АП – ССК – H_2O , АП – Na_2SO_4 – H_2O . Выявлена взаимосвязь между значениями pH полуэкстракции ионов металлов и их ионным радиусом и поляризующей способностью катионов. Проведена сравнительная оценка экстракционной способности близких расслаивающихся систем: АП – ССК – H_2O ; ДАМ – СК – HCl – H_2O . На модельных растворах разработаны методики выделения макроколичеств (0,01-0,07 моль/л) скандия(III) для их последующего комплексонометрического определения, методика экстракции использована

при анализе реального образца. Также разработаны два способа группового выделения малых количеств нескольких элементов с применением двух расслаивающихся систем АП – ССК – H_2O и АП – Na_2SO_4 – H_2O и спектральным определением с применением эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6500. Оба способа апробированы на стандартных образцах Internal Standard Mix. Agilent Part Number: 5183-4681; Initial calibration verification standard. Agilent Part Number: 5183-4682.

Практическая ценность работы состоит в определении оптимальных концентраций всех компонентов, обеспечивающих образование двух фаз: водная фаза (ВФ) – органическая фаза (ОФ) путем расслаивания гомогенных систем без нагревания, содержащих АП – ССК – H_2O и АП – Na_2SO_4 – H_2O для извлечения макро- (0,15-0,20 моль/л) и концентрирования микропримесей химических элементов с последующим, в первом случае, комплексонометрическим, а во втором – спектральным определением с применением спектрометра iCAP 6500. Методики просты и удобны в исполнении, обеспечивают селективное выделение скандия и групповое концентрирование малых количеств нескольких химических элементов. Их значимое преимущество перед известными заключается в полном отсутствии органических растворителей и высокой водорастворимости небольшой по объему (~2 мл) водно-органической фазы, что расширяет возможности инструментальных методов анализа.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. данные по границам области расслаивания в двух водных системах без нагревания, содержащих: АП (0,60 М) и 1,0 моль/л Na_2SO_4 ; АП (0,60 М), ССК (0,30 М), в ряде случаев – высаливатель;
2. определение состава жидких фаз (ОФ, ВФ), образованных АП (0,60 моль/л), водой (общий объем системы – 10,0 мл), сульфатом натрия (1,0 моль/л) или ССК (0,30 моль/л);
3. распределение макро- ($\geq 0,01$ моль/л) и микроколичеств (от 100,0 мкг/л для нитратных растворов и от 10,0 мкг/л для сульфатных растворов) ряда ионов металлов в указанных выше системах;
4. сведения о составе и механизме извлекаемых комплексов металлов, экстракционной емкости ОФ, образованных в системах АП – Na_2SO_4 – H_2O и АП – ССК – H_2O ;
5. графическое определение значений рН полуэкстракции макроколичеств (0,01 моль/л) ионов Fe(III), In(III), Tl(III), Sc(III), выявление связи между $\text{pH}_{1/2}$ и $\text{r}(\text{Me})$; $\text{pH}_{1/2}$ и $\text{ПС}(\text{Me}^{3+})$.
6. сравнительная оценка экстракционной способности расслаивающихся систем АП – ССК – H_2O ; ДАМ – СК – H_2O на примере извлечения ионов Fe(III) и Tl(III);
7. определение содержания химических элементов при концентрациях от 100,0 мкг/л для нитратных растворов и от 10,0 мкг/л для сульфатных

растворов на эмиссионном спектрометре iCAP 6500 после их экстракции в системах АП – ССК – H_2O , АП – Na_2SO_4 – H_2O . Селективное выделение ионов скандия в диапазоне концентраций 0,01-0,07 моль/л. Отделение скандия от иттрия в таблетке скандий-иттриевого оксалатного производства.

Апробация работы. Сведения, приведенные в диссертации, были представлены на LI Международной научной и практической конференции «Physical, Mathematical and Chemical Sciences: Theoretical Trends and Applied Studies» (Лондон, Великобритания, 2013); Международных конференциях «Комплексные соединения и аспекты их применения» (Душанбе, 2013); «Химия рения» (Душанбе, 2014); «Вопросы образования и науки: теоретический и методический аспекты» (Тамбов, 2014); V и VI региональной молодежной школе-конференции «Химический анализ и окружающая среда» (Пермь, 2013), «Органические реагенты в практике химического анализа объектов окружающей среды» (Пермь, 2015).

Публикации. Материалы диссертации опубликованы в 18 работах, включая 8 статей, 6 из которых в журналах рекомендованных ВАК, один патент на изобретение и 9 тезисов докладов на конференциях различного уровня.

Структура и объем диссертации. Представленная работа содержит введение, пять глав, включая литературный обзор (1-я глава) и четыре главы экспериментальной части, выводов, списка литературы, включающего 170 наименований отечественных и зарубежных источников и приложений. Работа изложена на 151 странице (22 таблицы и 38 рисунков) с учетом приложений (6 таблиц).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении показана актуальность выбранной темы, поставлены цели и задачи исследования, обоснованы его научная новизна и практическая значимость. Указаны положения, выносимые на защиту.

Первая глава состоит из обзора литературных источников, с указанием ключевых закономерностей экстракции ионов металлов в различных расслаивающихся системах, где жидким компонентом является только вода. Даны сведения по извлечению ионов металлов и органических соединений в «ионные жидкости», «водный раствор – полимер – высаливатель», «водный раствор – расплав органического вещества», «водный раствор – органическое основание – органическая кислота». Подробно описаны фазовые равновесия и экстракция ионов металлов с различными концентрациями в расслаивающихся системах, одним из компонентов которых является антипирин.

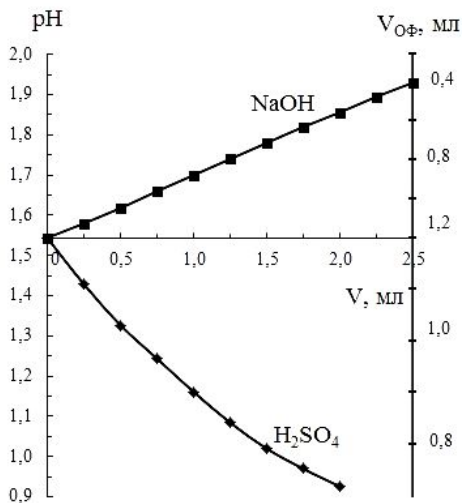
Во второй главе описаны реактивы, приборы, оборудование и методики исследования. Реагентом основного характера в системе является антипирин, кислотного компонента – сульфосалициловая кислота.

Третья глава посвящена поиску условий, оптимальных для расслаивания при комнатной температуре в двух близких по составу системах и установлению концентраций основных компонентов: АП и ССК, а также других кислот, щелочи, воды и высаливателя, отвечающих за фазообразование и необходимое количество органической фазы для практических целей экстракции металлов.

1-я система. АП – ССК – H_2O . При смешивании водных растворов АП и ССК происходит расслаивание системы на две фазы: верхняя – водный слой и нижняя – органическая фаза, являющаяся экстрагентом ионов металлов в широком интервале концентраций. Причиной формирования органической фазы ($ОФ_1$) является химическое взаимодействие между АП и ССК, приводящее к образованию нового химического соединения – сульфосалицилата диантипиния, их высокая концентрация в объеме $ОФ_1$ (1,2-1,8 мл) и наличие в $ОФ_1$ воды, обеспечивают взаимодействие компонентов.

Объем $ОФ_1$ зависит от величины соотношения основных компонентов, а также концентрации высаливателя (Na_2SO_4 или $(NH_4)_2SO_4$). Максимальное фазообразование наблюдается при концентрациях, моль/л: АП – 0,60; ССК – 0,30; Na_2SO_4 , $(NH_4)_2SO_4$ – 1,0 и 1,2 соответственно. Расслаивающаяся система обладает буферными свойствами (Рисунок 1).

Рисунок 1 –
Изменение $pH_{равн}$ и
объема $ОФ_1$ в системе
АП – ССК – H_2O от
объема 1,0 моль/л
раствора H_2SO_4 и 0,5
моль/л NaOH (АП :
ССК = 2 : 1; $V_{общ}$ =
10,0 мл).



Важным достоинством $ОФ_1$ является ее хорошая водорастворимость.

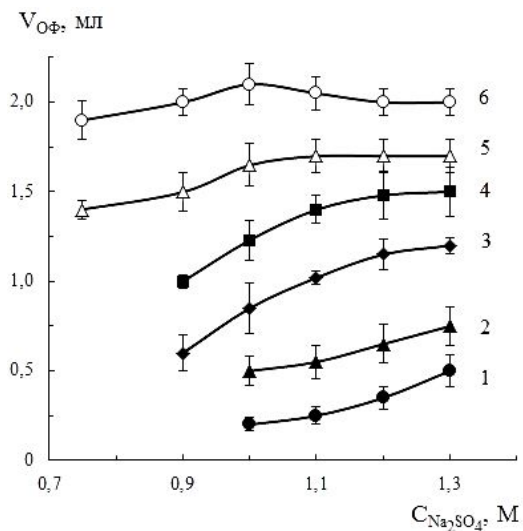
II-я система. АП – Na_2SO_4 – H_2O . АП способен обеспечивать расслаивание водных растворов в отсутствии ССК. Необходимым условием для формирования органической фазы (ОФ₂) является введение в систему высаливателя (Na_2SO_4). Приведенный факт впервые установлен в системе с концентрацией сульфата натрия равной 1,0 моль/л и АП – 0,60 моль/л. ОФ₂ расположена над водной, в чем состоит одно из отличий от приведенной выше ОФ₁.

Фазообразователем в указанной расслаивающейся системе является сульфат натрия, который переводит гидратированную форму АП в самостоятельную фазу (ОФ₂). Объем образующейся фазы зависит от концентраций компонентов в системе.

На Рисунке 2 приведены сведения о влиянии концентрации высаливателя на объем ОФ₂ при фиксированном содержании АП.

Как следует из рисунка, повышение концентрации Na_2SO_4 увеличивает объем ОФ₂, последняя существует при $C(\text{АП})$ в интервале 0,3-0,8 моль/л. Увеличение $C(\text{АП}) > 0,8$ моль/л и выдерживание системы в течение часа и более приводит к выделению кристаллов. Для дальнейших исследований выбраны следующие условия: $C(\text{АП})$ и $C(\text{Na}_2\text{SO}_4)$ 0,60 и 1,0 моль/л соответственно; общий объем системы составляет 10,0 мл, объем верхней фазы – 1,2 мл.

Рисунок 2 – Влияние концентрации Na_2SO_4 на объем ОФ. $V_{\text{ВФ}} = 10,0$ мл; моль/л АП: 1 – 0,30; 2 – 0,40; 3 – 0,50; 4 – 0,60; 5 – 0,70; 6 – 0,80.



В Таблице 1 приведены показатели плотности исходных растворов реагентов, высаливателей, а также водной и органической фаз. Сведения

таблицы подтверждают предложенную выше гипотезу формирования органической фазы в присутствии ССК и без нее.

Таблица 1 – Значения плотностей различных растворов

Компонент	Состав	ρ , г/ см ³	Фаза
АП	2,0 моль/л	1,0583	-
ССК	2,0 моль/л	1,1940	-
Na ₂ SO ₄	1,0 моль/л	1,1196	-
(NH ₄) ₂ SO ₄	1,0 моль/л	1,0705	-
АП : ССК = 2 : 1 без высаливателя	ОФ ₁	1,2040	Внизу
	ВФ ₁	1,0256	
АП : ССК = 2 : 1 (1,0 М Na ₂ SO ₄)	ОФ ₁	1,2085	Внизу
	ВФ ₁	1,1410	
АП (1,0 М Na ₂ SO ₄)	ОФ ₂	1,1055	Вверху
	ВФ ₂	1,1420	
АП (1,0 М (NH ₄) ₂ SO ₄)	гомогенная система		

«-» – показатели приведены относительно исходных растворов реагентов.

Поскольку вода играет существенную роль в процессе фазообразования, то ее содержание в ОФ было определено количественно. Для этого в каждом случае в органической фазе определяли количество входящих в ее состав всех компонентов, а содержание последних определялось условиями получения ОФ, например, присутствием или отсутствием высаливателя (Na₂SO₄). Данные по определению воды, полученные на анализаторе влажности и методом синхронного термического анализа (СТА), представлены в Таблице 2.

Таблица 2 – Содержание воды в верхней и нижней органических фазах, исходных реагентах

Компонент	Навеска, мг	H ₂ O, %	
		Данные Ohaus MB35	Данные Netzsch STA 449 F1
ССК·2H ₂ O	1054	13,9	-
	5,26	-	13,5

Продолжение Таблицы 2

ОФ ₁	1678	29,7	-
	30,03	-	22,8
ОФ ₁ (1,0 М Na ₂ SO ₄)	2824	21,3	-
	35,06	-	17,5
ОФ ₂ (1,0 М Na ₂ SO ₄)	2112	53,2	-
	38,54	-	51,3

Приведенные данные отвечают следующему соотношению компонентов в органической фазе, полученной без высаливателя: АП : ССК : H₂O = 2 : 1 : 14. В присутствии Na₂SO₄ это соотношение изменяется только по количеству воды – 2 : 1 : 9.

Как следует из Таблицы 2, ОФ₂, содержащая только гидратированную форму АП, насыщена водой более чем на 50%, что значительно отличает ее от ОФ₁. Она обладает меньшей экстракционной емкостью, чем ОФ₁ и вмещает лишь миллиграммовые количества металла.

В четвертой главе приведены условия, оптимальные для экстракции трехзарядных ионов галлия, индия, железа, скандия и таллия в расслаивающейся системе АП – ССК – H₂O.

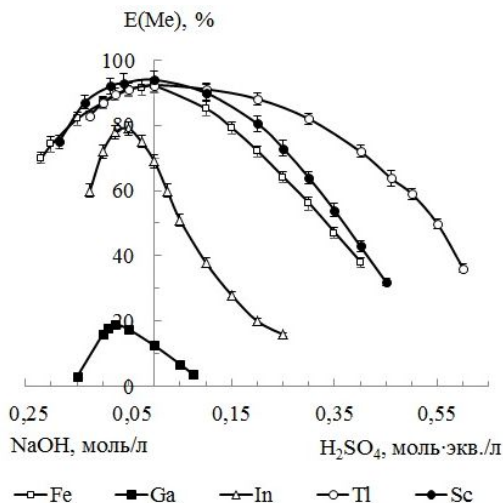
Из данных Рисунка 3 следует, что максимальная экстракция Fe, Тl (92%), Sc (94%) наблюдается при pH 1,55 (точка пересечения соответствующих кривых с осью ординат). Добавка H₂SO₄ уменьшает извлечение ионов всех трех металлов, при этом экстракция скандия происходит эффективнее чем таллия и, особенно, железа.

Неполная их экстракция объясняется частичной растворимостью ОФ₁ в воде, вследствие чего часть АП и ССК переходит в водный раствор. Дополнительное введение в систему H₂SO₄ приводит к разрушению извлекаемых комплексов (Fe, Sc, Тl) за счет протонирования АП. Это вызывает постепенное уменьшение объема ОФ и, как следствие, снижение степени извлечения элементов.

Экстракция макроколичеств индия и галлия не превышает 23 и 7%, соответственно. Нейтрализация кислотности среды на которой приготовлены растворы In(III) раствором NaOH повышает извлечение In(III) до 50% и достигает максимального значения 78-80% при половинной нейтрализации H₂SO₄. При прочих равных условиях извлечение галлия(III) не превышает 20%.

Во всех случаях увеличение pH растворов > 1,65 приводит к снижению извлечения всех элементов, что объясняется их частичным гидролизом.

Рисунок 3 –
Зависимость
степени извлечения
ионов Fe, Ga, In, Tl
и Sc из сульфатных
растворов от
концентрации
 H_2SO_4 и NaOH в
системе АП – ССК –
 H_2O (моль/л:
АП/ССК = 0,60/0,30;
 $V_{общ.} = 10,0$ мл).



Введение в систему АП – ССК – H_2O – Me^{3+} высаливателей Na_2SO_4 , K_2SO_4 , $(NH_4)_2SO_4$ обеспечивает количественное извлечение ионов Fe, In, Tl и Sc. При этом следует нейтрализовать кислотность среды, созданную для приготовления исходных растворов солей элементов до pH 1,50. Экстракция галлия по-прежнему не превышает 40-48%. Присутствие высаливателей увеличивает концентрацию соли сульфосалицилата диантипиния в ОФ₁, что приводит к росту степени извлечения Me^{3+} , кроме того увеличивается $V_{ОФ}$. По-видимому, добавка неорганической соли приводит к снижению активности воды и переходу соли антипирина с сульфосалициловой кислотой и их комплекса с ионами Me^{3+} из водного раствора в органическую фазу. Высаливатели по способности связывать воду и вытеснять комплексы в ОФ₁ расположены в последовательности: $Na_2SO_4 > (NH_4)_2SO_4 > K_2SO_4$.

Следует также отметить, что экстракция ионов железа(III) в ОФ сопровождается окрашиванием последней в темно-красный цвет. Такое изменение окраски визуально подтверждает извлечение в органическую фазу внутрикомплексного соединения сульфосалицилата железа(III). Принимая во внимание, что сульфат-ионы не образуют анионных комплексов железа, представляло интерес исследовать экстракцию Fe(III) в присутствии Cl^- , способных образовывать комплексные ионы $[FeCl_4]^-$ ($pK = -0,85$).

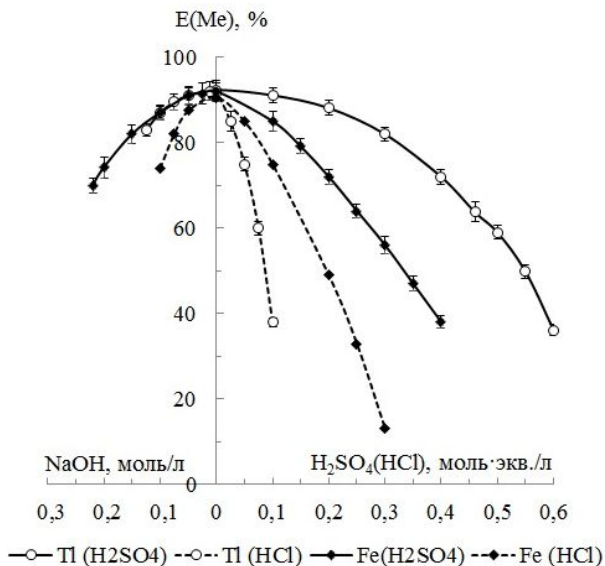
Как следует из Рисунка 4, максимум извлечения Fe(III), приготовленного на 0,1 моль/л HCl, сохраняется на 90,8%. Однако, с увеличением концентрации HCl в водной фазе $E(Fe), \%$ уменьшается более резко по сравнению с кривой для сульфата железа(III). И далее, кривая экстракции хлорида Tl(III) также аналогична таковой, полученной для Fe(III).

Так, дополнительное введение HCl в водную систему $\text{АП} - \text{ССК} - \text{TlCl}_3$ в концентрации 0,025-0,100 моль/л уменьшает извлечение элемента до 40%.

Если принять во внимание значение констант устойчивости Fe(III) и Tl(III) ($\text{pK}[\text{FeCl}_4]^- = -0,85$; $\text{pK}[\text{TlCl}_4]^- = 18$), то влияние концентрации HCl (Рисунок 4) свидетельствует в пользу извлечения смешанного внутрикомплексного соединения Tl(III) с ССК и АП .

Действительно, если в систему $\text{АП} - \text{ССК} - \text{H}_2\text{O}$ вводить в качестве высаливателей хлориды калия, натрия или аммония, то экстракция элемента вначале возрастает до 99% (KCl), 97% (NaCl) и 97% (NH_4Cl), а затем монотонно уменьшается, начиная с концентрации высаливателя, равной 0,75 моль/л. Такая зависимость $E(\text{Me}), \%$ – MeCl , с одной стороны объясняется положительным влиянием высаливателя, а с другой – с увеличением концентрации последнего ионы таллия(III) переходят в устойчивый комплексный анион $[\text{TlCl}_4]^-$, не экстрагируемый слабым основанием – АП . То есть наблюдается конкуренция сульфосалициловой кислоты с HCl за органическое основание – АП , что способствует уменьшению извлечения Tl^{3+} в связи с его переходом в комплексный анион. Введение в качестве высаливателя Na_2SO_4 обеспечивает количественное извлечение таллия(III).

Рисунок 4 –
Зависимость
степени извлечения
 $1 \cdot 10^{-4}$ моль Fe(III) и
 Tl(III) от
концентрации
 H_2SO_4 (HCl) и
 NaOH в системе
 $\text{АП} - \text{ССК} - \text{H}_2\text{O}$
(моль/л: $\text{АП/ССК} =$
0,60/0,30; $V_{\text{общ.}} =$
10,0 мл).



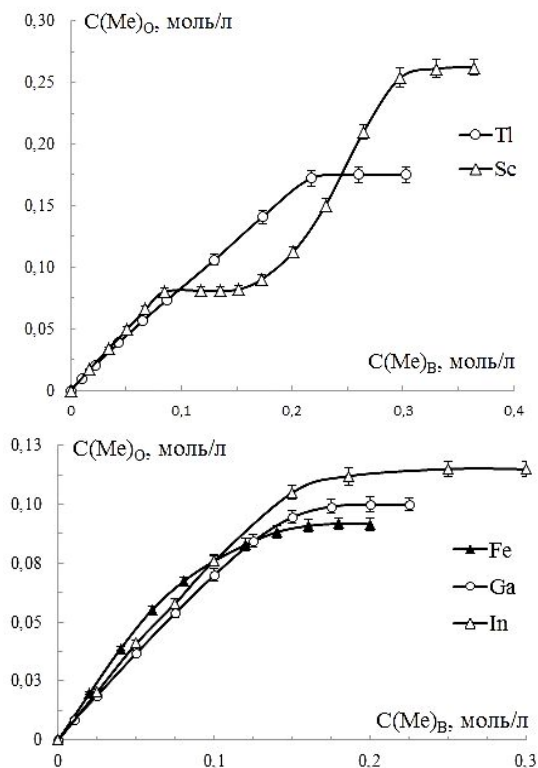
Экстракция In(III) в присутствии хлоридов имеет те же зависимости, что и полученные для Fe(III) и Tl(III) .

Анализируя результаты по распределению элементов (Fe^{3+} , In^{3+} , Tl^{3+}), взятых в виде MeCl_3 или $\text{Me}_2(\text{SO}_4)_3$, можно сделать вывод об одинаковом

механизме извлечения и близком составе извлекаемых комплексов. Об этом свидетельствуют: идентичный характер кривых извлечения элементов независимо от природы их соли, влияние хлоридов на извлечение металлов и экспериментальные данные об экстракции Me^{3+} из хлоридных растворов в расслаивающейся системе в присутствии Na_2SO_4 .

Состав извлекающихся в присутствии сульфат-ионов комплексных соединений в расслаивающейся системе АП – ССК – H_2O был определен методом насыщения. Количество металла в экстракте устанавливали комплексонометрически, сульфосалициловую кислоту определяли потенциометрически, антипирин – окислительно-восстановительным йодометрическим титрованием, гидросульфаты – осадительным титрованием с нитратом свинца. Полученные результаты показывают, что нижняя органическая фаза обладает большой экстракционной емкостью. Фаза способна извлекать 0,092 моль/л ионов железа(III), 0,100 моль/л ионов галлия(III), 0,115 моль/л индия(III), 0,175 моль/л ионов таллия(III) и 0,260 моль/л ионов скандия(III) при условии нейтрализации избытка серной кислоты, вводимой с исходным раствором металла (Рисунок 5).

Рисунок 5 –
Изотермы
экстракции
элементов в
расслаивающейся
системе АП – ССК –
 H_2O , полученные
при оптимальных
условиях
извлечения для
каждого иона
металла (моль/л:
АП/ССК = 0,60/0,30;
Vобщ. = 10,0 мл).



На основании данных изотерм экстракции и результатов анализа насыщенной ионами металлов(III) органической фазы был произведен теоретический расчет состава комплекса. Соотношение компонентов в сольватированном комплексе равно $\text{Me}^{3+} : \text{ССК} : \text{АП} : \text{HSO}_4^- : \text{H}_2\text{O} = 1 : 2 : 4 : 2 : 3$, где Me – Fe, Ga, In.

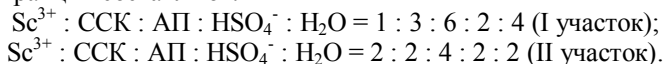
При определении состава извлекающегося комплекса Tl(III) установлено, что соотношения основных компонентов в комплексе составляют: $\text{Tl(III)} : \text{ССК} : \text{АП} : \text{HSO}_4^- = 1 : 1 : 3 : 2$. ОФ при насыщении металлом переходит из подвижного жидкого состояния в густое пастообразное.

Согласно Рисунку 5 кривую изотермы экстракции скандия можно разделить на два участка. Тангенс угла наклона участка кривой зависимости $\lg C(\text{Sc})_{\text{О}} - \lg C(\text{Sc})_{\text{В}}$ в интервале концентраций скандия в общем объеме системы 0,01 – 0,08 моль/л близок к 1, что позволяет предположить экстракцию скандия в мономерной форме. Насыщение органической фазы ионами Sc^{3+} наступает при его концентрации в системе $\geq 0,085$ моль/л. При дальнейшем увеличении концентрации металла выделения осадка не происходит, следовательно, образующиеся комплексы растворяются в фазе, образованной сульфосалицилатной солью антипирина $(\text{AP}_2\text{H})\text{O}_3\text{SC}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{COOH}$.

При концентрации металла в системе $> 0,15$ моль/л наблюдается еще один скачок на изотерме экстракции, что, по-видимому, связано с извлечением Sc^{3+} в виде димерного комплекса.

Предельное насыщение ОФ ионами скандия достигается при его концентрации в системе $\geq 0,3$ моль/л. В ОФ скандий(III) переходит в концентрации 0,26 моль/л. При этом фаза становится густой и малоподвижной.

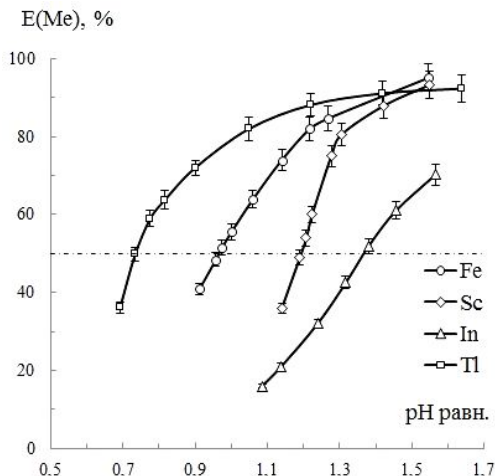
Соотношения компонентов в комплексах на разных участках изотермы экстракции составляют:



Количественные характеристики.

Общие сведения об экстракции трехзарядных катионов (Fe, In, Tl, Sc) в расслаивающейся системе АП – ССК – H_2O (Рисунок 6) дали возможность установить взаимосвязь между ионными радиусами катионов металлов и значениями их рН полуэкстракции ($\text{pH}_{1/2}$) при постоянной концентрации АП, ССК и ионов металла.

Рисунок 6 –
Зависимость степени
извлечения Me^{3+} из 0,01
моль/л растворов их
солей от $pH_{равн}$ в системе
АП – ССК – H_2O ($V_{общ.} =$
10,0 мл).



Приведенные данные (Рисунок 6) позволили расположить извлекаемые металлы по их значениям $pH_{1/2}$ в последовательности: Tl (0,73) > Fe (0,96) > Sc (1,22) > In (1,37).

Можно графически соотнести $pH_{1/2}$ исследованных ионов с их ионными радиусами (Рисунок 7 «а»). Из этого ряда зависимости выпадают значения $pH_{1/2}$ для таллия. Так, значение $pH_{1/2}$ для таллия(III) составляет 0,73, что свидетельствует о значительной кислотности водной фазы. Увеличение кислотности способствует уменьшению коэффициента распределения комплекса таллия с АП, с одной стороны, а с другой – уменьшению объема органической фазы вплоть до гомогенизации системы.

С позиций поляризационных представлений можно охарактеризовать прочность комплексных соединений, а также возможность их извлечения в органический растворитель в виде окрашенных соединений. В представленной работе впервые величина поляризующей способности (ПС) использована для обсуждения экстракции ионов железа(III), индия, скандия и таллия(III).

Наибольшая поляризующая способность характерна для высокозарядных ионов малого радиуса. Значения ПС трехзарядных ионов металлов рассчитывали по формуле:

$$ПС = \frac{Z \cdot e}{r_{Me^{3+}}},$$

где Z – заряд катиона, e – элементарный заряд ($4,8 \cdot 10^{-10}$ эл. ст. ед. $см^{-1}$), r – радиус катиона, нм.

Поскольку ионный радиус и ПС (Таблица 3) являются обратозависимыми величинами, то можно также графически соотнести изменение $pH_{1/2}$ ионов металлов с изменением их ПС (Рисунок 7 «б»).

Таблица 3 – Значения ионных радиусов, ПС ионов металлов и значения их $pH_{1/2}$

Me^{3+}	$r (Me^z), \text{нм}$	ПС (Me^{z+}), эл. ст. ед. $\text{см}^{-1}/\text{нм}$	$pH_{1/2}$
Fe	0,067	0,215	0,96
In	0,092	0,156 (0,157)	1,37
Sc	0,083	0,174	1,22
Tl	0,105	0,137	0,73

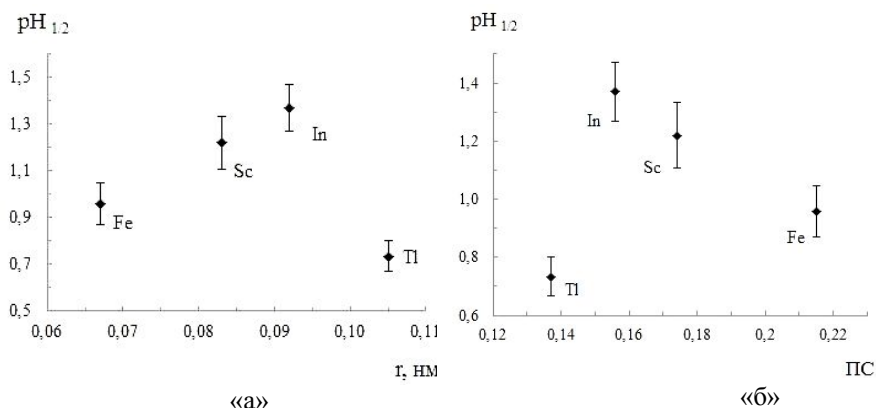


Рисунок 7 – Соотношение между радиусом иона (ПС) и значением pH его полуэкстракции ($pH_{1/2}$).

Таллий(III) по классификации Пирсона относится к мягким катионам, что указывает на его высокую поляризуемость. Тем более, его электронная структура, по аналогии с Hg(II) и Sn(IV), в более высокой степени окисления способна к обратной координации, т.е. передавать электронную пару на свободную орбиталь донорного атома лиганда, обладающего π -акцепторной способностью. Сульфосалициловая кислота – жесткий реагент, содержащий донорные атомы только кислорода, обладающего малой поляризуемостью и энергией стабилизации поля

лиганда. Лиганд, в котором донорный атом не является π -акцептором не образует прочных комплексов с мягкими катионами по классификации Пирсона. То же самое относится и к антипирину – жесткому лиганду.

Пятая глава. В пятой главе описаны способы экстракционного выделения и последующего определения ионов Fe(III), Ga(III), In(III), Tl(III), Sc(III) и микроколичеств других элементов.

Предложена методика выделения Sc(III) (4,5-30 мг) в расслаивающейся системе АП – ССК – H₂O из растворов, содержащих также Y, La, Tb, Yb, Gd, для его последующего комплексонометрического определения.

Методика была применена к анализу таблетки скандий-иттриевого производства. Величины концентраций Sc и Y, являющихся основными компонентами образца, имеют один порядок (13,1% Sc, 62,1% Y). В образце были определены некоторые другие элементы, их суммарная концентрация составляет не более 3,56 мкг/г пробы (0,0004%). В результате экстракции скандий переходит в ОФ расслаивающейся системы, а иттрий остается в водной фазе. В водной фазе остается не более $7,0 \cdot 10^{-4}$ % от общего содержания скандия в образце. Соответственно в органическую фазу переходит только $6,2 \cdot 10^{-4}$ % иттрия.

Разработаны методики группового выделения ионов металлов в ОФ систем АП – ССК – H₂O и АП – Na₂SO₄ – H₂O, из нитратных и сульфатных растворов с их последующим спектральным определением на эмиссионном спектрометре iCAP 6500.

Был проведен анализ искусственной смеси, приготовленной из стандартных образцов, содержащих в разных количествах 33 элемента (Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ge, In, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sb, Sc, Se, Sr, Tb, Th, Tl, U, V, Y, Zn), с использованием обеих систем на основе антипирина.

Данные по количественному извлечению ряда элементов в органическую фазу расслаивающейся системы АП – ССК – H₂O представлены в Таблице 4.

Предлагаемые способы выделения исключают применение органических растворителей, легко воспроизводимы, просты для выполнения, и не менее важно то, что полученный экстракт смешивается в любых отношениях с дистиллированной водой, обеспечивая применение различных инструментальных методов анализа.

Таблица 4 – Количественное извлечение элементов экстракцией в системе АП – ССК – H₂O (C_{АП} = 0,60 моль/л, C_{ССК} = 0,30 моль/л, C_{Na₂SO₄} = 1,0 моль/л, V_{общ} = 10,0 мл, n = 3, p = 0,95)

Me	Введено Me, мкг	Найдено Me – (\bar{x}), мкг	Доверительный интервал, $\Delta x = \pm \frac{t_{f,n} \cdot S_n}{\sqrt{n}}$	λ , нм
Fe	1000,0	997,5	73,3	261,1
In	10,00	9,88	0,84	325,6
Sc	10,00	9,98	0,09	361,3
Tl	10,00	9,76	0,36	190,8
Mo	10,00	9,85	0,20	202,0
Th	10,00	9,66	0,71	401,9

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Определена роль воды, высаливателя, неорганической кислоты и щелочи в процессе фазообразования в расслаивающейся системе АП (0,60 моль/л) – ССК (0,30 моль/л) – H₂O. Использование высаливателей повышает концентрацию реагентов в ОФ, объем фазы при этом увеличивается, а ее влажность уменьшается. Фазообразователем служит гидратированная и сольватированная соль сульфосалицилата диантипириния (ОФ₁).

2. Впервые установлен и исследован факт расслаивания на две жидкие фазы водных растворов АП (0,60 моль/л) при концентрации сульфата натрия 1,0 моль/л. Новая органическая фаза ОФ₂ (12% от общего объема системы) расположена над водной.

3. Впервые получены сведения о количественной экстракции макро- и микроколичеств ионов железа(III), индия(III), таллия(III) и скандия(III) в расслаивающейся системе АП – ССК – H₂O.

Обосновано уменьшение степени извлечения ионов металлов от добавления неорганических кислот и щелочи, а также увеличение E(Me), % от наличия высаливателей, которые по эффективности расположены в последовательности: Na₂SO₄ > (NH₄)₂SO₄ > K₂SO₄.

4. Путем насыщения фазы элементом и последующим ее анализом методами кислотно-основного потенциометрического, комплексонометрического, окислительно-восстановительного, осадительного титрования установлены соотношения компонентов в извлекаемых комплексах и механизм экстракции катионов.

5. По значениям рН полуэкстракции трехзарядные катионы расположены в последовательности: $Tl (0,73) > Fe (0,96) > Sc (1,22) > In (1,37)$. Установлена взаимосвязь между значениями $pH_{1/2}$ ионов металлов и их ионным радиусом и поляризующей способностью.

6. Разработана селективная методика выделения и последующего экстракционно-комплексометрического определения ионов скандия(III) в присутствии иттрия, лантана и других РЗЭ, методика экстракции использована при анализе реального образца. Также разработана методика группового выделения микроколичеств ионов металлов из нитратных и сульфатных растворов в расслаивающихся системах АП – ССК – H_2O , АП – Na_2SO_4 – H_2O и их дальнейшим атомно-эмиссионным определением с применением индуктивно-связанной плазмы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНО В РАБОТАХ:

Статьи, опубликованные в рецензируемых журналах и изданиях, определенных ВАК:

1. Дегтев, М. И. Расслаивающиеся системы без органического растворителя – эффективный и безопасный тип экстракции ионов металлов / М. И. Дегтев, О. Н. Попова, А. А. Юминова // Журнал прикладной химии. – 2013. – Т. 86, № 8. – С. 1174.

2. Дегтев, М. И. Фазовые равновесия и константы распределения ионов металлов в системах диантипирилалкан – органическая кислота – вода / М. И. Дегтев, О. Н. Попова, А. А. Юминова // Журнал физической химии. – 2014. – Т. 88, № 7/8. – С. 1239.

3. Дегтев, М. И. Расслаивающаяся система антипирин – сульфосалициловая кислота – вода для извлечения и определения макроколичеств ионов индия (III) / М. И. Дегтев, А. А. Юминова, Е. Н. Аликина // Вода: химия и экология. – 2014. – № 1(66). – С. 86.

4. Дегтев, М. И. Расслаивающиеся системы антипирина, сульфосалициловой кислоты, сульфата натрия и воды для извлечения макроколичеств ионов металлов / М. И. Дегтев, А. А. Юминова, А. А. Аминджанов, А. С. Максимов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2014. – Т. 57, № 4. – С. 315.

5. Аминджанов, А. А. Диантипирилалканы – эффективные реагенты в расслаивающихся системах с бензойной и салициловой кислотами / А. А. Аминджанов, М. И. Дегтев, А. А. Юминова, О. Н. Попова // Известия АН Республики Таджикистан. – 2014. – № 1(154). – С. 76.

6. Дегтев, М. И. Способ концентрирования микроколичеств галлия, индия, железа (III), скандия и таллия (III) без применения органического

растворителя / М. И. Дегтев, А. А. Юминова, А. С. Максимов // Вода: химия и экология. – 2015. – № 10(88). – С. 73.

Патент:

7. Пат. 2555463. Российская Федерация, МПК G 01 N 31/00, C 01 G 15/00, B 01 D 11/04. Способ извлечения ионов индия(III) / М. И. Дегтев, А. А. Юминова, Е. Н. Аликина; заявитель и патентообладатель Пермский государственный национальный исследовательский университет. – № 2013134583/05; заявл. 23.07.13; опубл. 27.01.15, Бюл. № 3. – 9 с.

Прочие статьи:

8. Дегтев, М. И. Распределение ионов железа(III) в расслаивающейся системе антипирина, сульфосалициловой кислоты и высаливателя / М. И. Дегтев, А. А. Юминова, М. Д. Копылова // Приволжский научный вестник. – 2013. – № 11(27). – С. 32.

9. Дегтев, М. И. Расслаивающаяся система с антипирином и сульфосалициловой кислотой для экстракции ионов металлов / М. И. Дегтев, А. А. Юминова, О. Н. Попова, М. Д. Копылова // Вестник Пермского университета. Серия Химия. – 2014. – № 1(13). – С. 28.

Тезисы докладов конференций различного уровня, в том числе международного:

10. Дегтев, М. И. Расслаивающаяся система антипирин – сульфосалициловая кислота – вода для извлечения макроколичеств железа(III) / М. И. Дегтев, А. А. Юминова, М. Д. Копылова // Химический анализ и окружающая среда : материалы докл. 5-й регион. молод. школы-конф. – Пермь: Перм. гос. нац. исследов. ун-т, 2013. – С. 59-60.

11. Дегтев, М. И. Расслаивающаяся система антипирин – сульфосалициловая кислота – вода и ее применение для экстракции ионов индия(III) и олова(II, IV) / М. И. Дегтев, С. И. Рогожников, О. Н. Попова, А. А. Юминова // Physical, mathematical and chemical sciences: theoretical trends and applied studies : materials digest of the LI International research and practice conference and I stage of the championship in physical, mathematical and chemical sciences. – UK, London: IASHE, 2013. – P. 14-17.

12. Дегтев, М. И. Комплексообразование и экстракция ионов железа(III) в расслаивающейся системе антипирин – сульфосалициловая кислота – вода / М. И. Дегтев, М. Д. Копылова, А. А. Юминова // Комплексные соединения и аспекты их применения: сб. Междунар. конф. – Душанбе, 2013 – С. 13-14.

13. Дегтев, М. И. Экстракция кислот и ионов галлия (III) в расслаивающихся системах с участием диантипирилалканов и салициловой кислоты /М. И. Дегтев, А. А. Юминова, О. Н. Попова, Э. Р. Аглюкова, П. А.

Афоница // Вопросы образования и науки: теоретический и методический аспекты: сб. науч. тр. по материалам Междунар. науч.-практ. конф. – Тамбов: Консалтинговая компания Юком, 2014. – С. 57-59.

14. Дегтев, М. И. Распределение железа(III) в расслаивающихся системах, содержащих гексидиантипириметан, бензойную (бромбензойную или салициловую) кислоту, соляную кислоту и воду / М. И. Дегтев, А. А. Аминджанов, А. А. Юминова, М. Д. Копылова, А. Ф. Милютин // Химия рения: сб. Междунар. конф. – Душанбе, 2014 – С. 10-11.

15. Волкова, К. А. Сравнительная оценка экстракционной способности скандия(III) в водных расслаивающихся системах антипирина, его производных и органических кислот / К. А. Волкова, М. И. Дегтев, А. А. Юминова, Е. Н. Аликина // Органические реагенты в практике химического анализа объектов окружающей среды: материалы 6-й регион. молод. школы-конф., посвящ. 100-летию со дня рожд. Виктора Петровича Живописцева. – Пермь: Перм. гос. нац. исследов. ун-т, 2015. – С. 22-26.

16. Дегтев, М. И. Расслаивающаяся система антипирин – сульфат натрия – вода / М. И. Дегтев, А. А. Юминова, И. Г. Мокрушин // Органические реагенты в практике химического анализа объектов окружающей среды: материалы 6-й регион. молод. школы-конф., посвящ. 100-летию со дня рожд. Виктора Петровича Живописцева. – Пермь: Перм. гос. нац. исследов. ун-т, 2015. – С. 99-101.

17. Дегтев, М. И. Экстракция ионов скандия(III) в расслаивающейся системе с участием антипирина и сульфосалициловой кислоты / М. И. Дегтев, А. А. Юминова, С. И. Рогожников // Органические реагенты в практике химического анализа объектов окружающей среды: материалы 6-й регион. молод. школы-конф., посвящ. 100-летию со дня рожд. Виктора Петровича Живописцева. – Пермь: Перм. гос. нац. исследов. ун-т, 2015. – С. 102-104.

18. Дегтев, М. И. Экстракция микроколичеств ионов металлов в системе антипирин – сульфосалициловая кислота – вода / М. И. Дегтев, А. А. Юминова, М. Д. Копылова // Органические реагенты в практике химического анализа объектов окружающей среды: материалы 6-й регион. молод. школы-конф., посвящ. 100-летию со дня рожд. Виктора Петровича Живописцева. – Пермь: Перм. гос. нац. исследов. ун-т, 2015. – С. 105-107.